





W 2255-01

POLYISOCYANATE HAVING ALLOPHANATE GROUP

Publication number: JP8245544
Publication date: 1996-09-24
Inventor: MARUTEIN BURAAMU; RUTSUTSU
SHIYUMARUSUTEIKU; YOOZEFU PEDAIN
Applicant: BAYER AG
Classification:
- international: C07C273/18; C07C275/60; C08G18/78; C09D175/00;
C07C273/00; C07C275/00; C08G18/00; C09D175/00;
(IPC1-7): C07C275/60; C07C273/18; C08G18/78;
C09D175/00
- european: C07C275/60; C08G18/78B4K
Application number: JP19950321237 19951116
Priority number(s): DE19944441176 19941118

Also published as:

 EP0712840 (A1)
 US5672736 (A1)
 DE4441176 (A1)
 EP0712840 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP8245544

Abstract of corresponding document: **US5672736**

The present invention relates to a process for preparing polyisocyanates containing allophanate groups by reacting compounds a), which i) contain urethane groups, but which are substantially free of hydroxyl groups and isocyanate groups, ii) have an average of at least two urethane groups per molecule, iii) are prepared by reacting organic isocyanates a1) with organic hydroxyl compounds a2) and iv) have an average molecular weight of at most 2,500, with excess quantities, based on the urethane groups, of distillable organic polyisocyanates b) to form polyisocyanates containing allophanate groups and subsequently removing by distillation the unreacted excess of component b) to a residual content of less than 0.5 wt. %, provided that polyisocyanates a1) and polyisocyanates b) are different. The present invention also relates to the products obtained from this process and to their use as binders or binder components in coating compositions.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245544

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 275/60		9451-4H	C 0 7 C 275/60	
273/18		9451-4H	273/18	
C 0 8 G 18/78	NFK		C 0 8 G 18/78	NFK
C 0 9 D 175/00	PHV		C 0 9 D 175/00	PHV

審査請求 未請求 請求項の数21 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-321237

(22) 出願日 平成7年(1995)11月16日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 4 1 1 7 6 . 6

(32) 優先日 1994年11月18日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS
CHAFTドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 マルティン・ブラーム

ドイツ連邦共和国デー51766 エンゲル
スキルヒエン、シュテルネンタルシュトラ
ーセ 2

(74) 代理人 弁理士 川原田 一穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アロファネート基を含有するポリイソシアネート

(57) 【要約】

【課題】 熱的に安定なアロファネート基を含有するポリイソシアネートを提供する。

【解決手段】 i) ウレタン基を含有し (但し、水酸基及びイソシアネート基を実質的に含まない)、

ii) 一分子あたり平均して少なくとも2個のウレタン基を有し、

iii) 有機イソシアネートa1) を有機ヒドロキシル化合物a2) と反応させて得られ、かつ

iv) 多くとも2, 500の平均分子量を有する化合物a) を、ウレタン基に対して過剰量の蒸留可能な有機ポリイソシアネートb) と反応させてアロファネート基を含有するポリイソシアネートを形成し、続いて残留分が0.5重量%未満となるよう蒸留により過剰の未反応成分b) を除去することによりアロファネート基を含有するポリイソシアネートを調製する方法 (但し、ポリイソシアネートa1) とポリイソシアネートb) は異なるものである)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アロファネート基を含有するポリイソシアネートを調製する方法であって、

i) ウレタン基を含有し（但し、水酸基及びイソシアネート基を実質的に含まない）、

ii) 一分子あたり平均して少なくとも2個のウレタン基を有し、

iii) 有機イソシアネートa1) を有機ヒドロキシル化合物a2) と反応させて得られ、かつ

iv) 多くとも2, 500の平均分子量を有する化合物a) を、ウレタン基に対して過剰量の蒸留可能な有機ポリイソシアネートb) と反応させてアロファネート基を含有するポリイソシアネートを形成し、続いて残留分が0.5重量%未満となるよう蒸留により過剰の未反応成分b) を除去することによりアロファネート基を含有するポリイソシアネートを調製する上記方法〔但し、ポリイソシアネートa1) とポリイソシアネートb) は異なるものである〕。

【請求項2】 成分a1) が、(i) ヘキサメチレンジイソシアネート、(ii) 4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン及びこれと2, 4'-及び/または2, 2'-異性体との混合物、(iii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、並びに(iv) 1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン及びこれと1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物からなる群から選択される一員を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 成分b) が、(i) 2, 4-ジイソシアナトトルエン及びこれと2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物、(ii) ヘキサメチレンジイソシアネート、(iii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、並びに(iv) 1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン及びこれと1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物からなる群から選択される一員を含む請求項1に記載の方法。

【請求項4】 成分b) が、(i) 2, 4-ジイソシアナトトルエン及びこれと2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物、(ii) ヘキサメチレンジイソシアネート、(iii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、並びに(iv) 1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン及びこれと1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物からなる群から選択される一員を含む請求項2に記載の方法。

【請求項5】 成分a1) としてヘキサメチレンジイソシアネートを使用し、成分b) として(i) 2, 4-ジイソシアナトトルエン及びこれと2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物並びに/または(ii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシ

クロヘキサンを使用する請求項1に記載の方法。

【請求項6】 成分a1) として4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン及びこれと2, 4'-及び/または2, 2'-異性体との混合物を使用し、成分b) としてヘキサメチレンジイソシアネートを使用する請求項1に記載の方法。

【請求項7】 成分a2) として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項1に記載の方法。

【請求項8】 成分a2) として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項4に記載の方法。

【請求項9】 成分a2) として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項5に記載の方法。

【請求項10】 成分a2) として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項6に記載の方法。

【請求項11】 アロファネート基を含有するポリイソシアネートであって、

i) ウレタン基を含有し（但し、水酸基及びイソシアネート基を実質的に含まない）、

ii) 一分子あたり平均して少なくとも2個のウレタン基を有し、

iii) 有機イソシアネートa1) を有機ヒドロキシル化合物a2) と反応させて得られ、かつ

iv) 多くとも2, 500の平均分子量を有する化合物a) を、ウレタン基に対して過剰量の蒸留可能な有機ポリイソシアネートb) と反応させてアロファネート基を含有するポリイソシアネートを形成し、続いて残留分が0.5重量%未満となるよう蒸留により過剰の未反応成分b) を除去することにより調製される上記アロファネート基を含有するポリイソシアネート〔但し、ポリイソシアネートa1) とポリイソシアネートb) は異なるものである〕。

【請求項12】 成分a1) が、(i) ヘキサメチレンジイソシアネート、(ii) 4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン及びこれと2, 4'-及び/または2, 2'-異性体との混合物、(iii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、並びに(iv) 1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン及びこれと1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物からなる群から選択される一員を含む請求項11に記載のポリイソシアネート。

【請求項13】 成分b) が、(i) 2, 4-ジイソシアナトトルエン及びこれと2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物、(ii) ヘキサメチレンジイソシアネート、(iii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、並びに(iv) 1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン及びこ

れと1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物からなる群から選択される一員を含む請求項11に記載のポリイソシアネート。

【請求項14】 成分b)が、(i) 2, 4-ジイソシアナトトルエン及びこれと2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物、(ii)ヘキサメチレンジイソシアネート、(iii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、並びに(iv) 1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン及びこれと1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物からなる群から選択される一員を含む請求項12に記載のポリイソシアネート。

【請求項15】 成分a1)としてヘキサメチレンジイソシアネートを使用し、成分b)として(i) 2, 4-ジイソシアナトトルエン及びこれと2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物並びに/または(ii) 1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサンを使用する請求項11に記載のポリイソシアネート。

【請求項16】 成分a1)として4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン及びこれと2, 4'-及び/または2, 2'-異性体との混合物を使用し、成分b)としてヘキサメチレンジイソシアネートを使用する請求項11に記載のポリイソシアネート。

【請求項17】 成分a2)として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項11に記載のポリイソシアネート。

【請求項18】 成分a2)として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項14に記載のポリイソシアネート。

【請求項19】 成分a2)として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項15に記載のポリイソシアネート。

【請求項20】 成分a2)として、32~900の分子量を有する一価~六価アルコールまたはこのようなアルコールの混合物を使用する請求項16に記載のポリイソシアネート。

【請求項21】 バインダーまたはバインダー成分として請求項11のポリイソシアネートを含有する塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アロファネート基を含有するポリイソシアネートの調製方法、この方法により得られるポリイソシアネート、及び塗料におけるバインダーまたはバインダー成分としての用途に関する。

【0002】

【従来の技術】アロファネート基を含有するポリイソシ

ネート及びそのバインダーとしての用途は公知である(英国特許出願公告明細書第994, 890号、欧州特許出願公開明細書第0, 000, 194号、欧州特許出願公開明細書第0, 303, 150号等参照)。上述のポリイソシアネートは、通常、過剰量の主として脂肪族または脂環式ジイソシアネートと一価または多価アルコールとを反応させて調製される。ウレタン化及びアロファネート化反応の後、過剰の揮発性イソシアネート化合物を蒸留により除去し、生成物が得られる。この生成物は、使用するジイソシアネートによって多様な特性を有する。芳香族ジイソシアネートからアロファネート基含有ポリイソシアネートを調製することは、例えば、米国特許発明明細書第3, 769, 318号に記載されている。この芳香族アロファネートポリイソシアネートの欠点の一つは、熱安定性に欠けることである。薄膜蒸留の際に、アロファネートポリイソシアネートが、組み込まれたジイソシアネートを再び生成させ、アロファネート化反応の後に過剰のジイソシアネートを完全に分離することが不可能となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱的に安定なアロファネート基を含有するポリイソシアネートを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、以下にさらに詳細に記載する本発明により達成される。上述のポリイソシアネートは、ウレタン化反応及び続くアロファネート化反応で異なるイソシアネート成分を使用して調製される。化学結合の形態で異なるイソシアネート基を含有することから、得られるポリイソシアネートを以下「ヘテロアロファネート」と呼ぶ。このヘテロアロファネートの特性、特にその粘度及び反応性、並びにこのヘテロアロファネートから得られる被膜の特性、例えば硬度及び弾性は、ウレタン化及びアロファネート化反応にて使用するイソシアネート成分を適切に選択することにより容易に調整することが出来る。得られる生成物の熱安定性は、アロファネート化反応にて芳香族ジイソシアネート、特にジイソシアナトトルエンを使用する場合に特に重要である。ウレタン化反応及び続くアロファネート化反応でイソシアネート混合物、特にジイソシアネート混合物を使用して得られる生成物並びに被膜の特性において上述の変性を達成することは、不可能である。これは、得られる「混合アロファネート」の熱安定性が不十分であることが多く、かつ得られる生成物が、本発明の方法にて得られるものと違って、異なる反応性を有するイソシアネート基を含有するポリイソシアネートであるためである。

【0005】本発明は、

i) ウレタン基を含有し(但し、水酸基及びイソシアネート基を実質的に含まない)、

5

6

ii) 一分子あたり平均して少なくとも2個のウレタン基を有し、

iii) 有機イソシアネートa1) を有機ヒドロキシル化合物a2) と反応させて得られ、かつ

iv) 多くとも2、500の平均分子量を有する化合物a) を、ウレタン基に対して過剰量の蒸留可能な有機ポリイソシアネートb) と反応させてアロファネート基を含有するポリイソシアネートを形成し、続いて残留分が0.5重量%未満となるよう蒸留により過剰の未反応成分b) を除去することによりアロファネート基を含有するポリイソシアネートを調製する方法〔但し、ポリイソシアネートa1) とポリイソシアネートb) は異なるものである〕に関する。本発明は、この方法により得られた生成物及び塗料におけるバインダーまたはバインダー成分としての用途にも関する。

【0006】本発明の方法の出発物質は、ウレタン基を含有する化合物a) と有機ポリイソシアネートb) である。有機ポリイソシアネートb) はウレタン基を含有する化合物a) と反応してアロファネート基を含有するポリイソシアネートを形成する。ウレタン基を含有する化合物a) は、一分子あたり平均して少なくとも2個のウレタン基を有し、かつ出発物質の化学量論から計算される多くとも2、500、好ましくは多くとも1,500の平均分子量を有するものである。化合物a) は、「実質的に」イソシアネート基及び水酸基を含まない、即ち、化合物a) のNCO含有量は多くとも2重量%、好ましくは多くとも0.5重量%、さらに好ましくは多くとも0.2重量%であり、かつ水酸基含有量は多くとも1重量%、好ましくは多くとも0.3重量%、さらに好ましくは多くとも0.1重量%である。これは、化合物a) を調製する際に、出発成分a1) 及びa2) をNCO/OH当量比が1.2:1~1:1.2、好ましくは1.1:1~1:1.1、さらに好ましくは1:1となるよう反応させることにより達成される。ウレタン基を形成するこの反応は、通常、20~130℃、好ましくは50~90℃の温度にて行われる。反応は、好ましくは溶融状態にて行われる。

【0007】イソシアネートa1) は、分子量が99~1,000、好ましくは140~300であり、かつNCO含有量が10~56重量%、好ましくは18~56重量%、さらに好ましくは30~50重量%である脂肪族（または脂環式）及び/または芳香族モノ、ジ、及び/またはポリイソシアネートから選ばれる。化合物a) の平均NCO官能価は、1~6、好ましくは2~3.5、さらに好ましくは2である。イソシアネート成分a1) は、好ましくはジイソシアネート、特に直鎖状脂肪族または環状ジイソシアネートから選ばれる。ここで、「環状」ジイソシアネートとは、一分子あたり少なくとも1個の芳香族環あるいは少なくとも1個の脂環式環を含有するジイソシアネートのことである。成分a1)

または成分a1) の一部として使用出来るモノイソシアネートの例としては、フェニルイソシアネート及び4~18個の炭素原子を有する脂肪族（または脂環式）モノイソシアネート、例えばn-ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネートまたはn-ステアリルイソシアネートが挙げられる。

【0008】好適なジイソシアネートの例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ウンデカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、4,4'-ビス-(イソシアナトシクロヘキシル)メタン及びこれと対応する2,4'-及び任意に2,2'-異性体(HMDI)との混合物、1-メチル-2,4-ジイソシアナトシクロヘキサン及びこれと1-メチル-2,6-ジイソシアナトヘキサン(HTDI)との混合物、1-イソシアナト-4(3)-イソシアナトメチル-1-メチルシクロヘキサン、p-キシレンジイソシアネート及びこれらの混合物が挙げられる。2,4-及び/または2,6-ジイソシアナトトルエン(TDI)及び2,4'-及び/または4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)のような芳香族ジイソシアネートも、成分a1) または成分a1) の一部として好適である。ピウレット基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基またはカルボジイミド基を含有する上述のイソシアネートの誘導体も原則として成分a1) または成分a1) の一部として好適であるが、このような変性物を使用するのはあまり好ましくない。成分a1) は、好ましくはHDI、HMDI、IPDIまたはHTDIから選ばれる。

【0009】アルコール成分a2) は、分子量が32~900、好ましくは74~300である一価~六価アルコール及びこのようなアルコールの混合物より選ばれる。好適な一価アルコールの例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、メキシプロパノール及び異性体ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール及びオクタデカノールのような飽和一価アルコールが挙げられる。多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール-1,4、ヘキサジオール-1,6、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパンジオール-1,3,2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3、二量体脂肪族アルコール、三量体脂肪族アルコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、異性体ヘキサントリオール、ペンタエリトリール及びソルビトールが挙げられる。アリルアルコール、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ブテンジオール、及び不飽和合成及び天然脂肪酸の対応する酸及び酸

混合物から誘導される単官能アルコールのような不飽和アルコールも好適である。前述した一価及び多価アルコールのエーテル基を含有するアルコキシル化物及び／または脂肪または油の水酸基を含有する、多価アルコール、特にグリセロール、トリメチロールプロパンまたはペンタエリトリールとのエステル交換物も使用できるが、あまり好ましくない。

【0010】成分a)の分子量は、出発成分a1)及びa2)を適切に選択することにより、特にその平均官能価により調整される。高分子量化合物は成分a)としてはあまり好ましくないため、反応の際に連鎖を停止させてウレタンを形成するために成分a1)及び／または成分a2)の少なくとも一部を単官能成分で調製する。これは、成分a1)及びa2)の平均官能価が2未満であることを意味する。上述したように、成分a)は各成分a1)及びa2)を反応させてウレタン基を形成することにより調製される。好ましくはないが、例えば欧州特許出願公開明細書第0,027,940号、欧州特許出願公開明細書第0,027,952号、欧州特許出願公開明細書第0,027,953号、欧州特許出願公開明細書第0,323,514号及び欧州特許出願公開明細書第0,355,443号に記載されている公知の「ホスゲンを使用しないウレタン合成」のような他の方法により調製されたウレタン基含有化合物を使用することも可能である。

【0011】イソシアネート成分b)は、成分a1)として前述した蒸留可能な有機ポリイソシアネートのうち2,2'-、2,4'-及び4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン以外のものから選ばれるが、成分b)はモノイソシアネートを含んではならない。成分b)の平均NCO官能価は2~4、好ましくは2であり、即ち、ジイソシアネートを成分b)としてもつばら使用するのが好ましい。成分b)は好ましくはTDI、IPDI、HTDI、HMDIまたはHDIから選ばれる。

【0012】本発明の重要な特徴は、成分a1)及び成分b)として異なるイソシアネートを使用することである。従って、成分a1)及び／または成分b)としてイソシアネート混合物を使用する場合、各成分に含まれるイソシアネートのうち同一のものは多くとも10重量%である。好ましくは、成分b)は成分a1)に含まれないイソシアネートをもつばら含有する。この点に関しては、2,4-及び2,6-TDI、2,4-及び2,6-HTDI、2,4'-、2,2'-及び4,4'-MDI、2,4'-、2,2'-及び4,4'-HMDIのような同一のイソシアネートの立体異性体(positional isomer)は異なるイソシアネートとは見なされない。特に好ましいのは、

成分a1)としてHDI及び成分b)としてTDI

成分a1)としてHDI及び成分b)としてIPDI

成分a1)としてHDI及び成分b)としてHTDI

成分a1)としてHMDI及び成分b)としてHDI

成分a1)としてIPDI及び成分b)としてHDI、並びに

成分a1)としてHTDI及び成分b)としてHDIの組み合わせである。

【0013】ウレタン成分a)とイソシアネート成分b)の反応は、3:1~100:1、好ましくは6:1~60:1、さらに好ましくは8:1~30:1のNCO/ウレタン当量比にて、40~150℃、好ましくは50~120℃、さらに好ましくは60~90℃の温度で行う。好ましくは公知の触媒を使用してアロファネート化反応を促進する。この種の触媒の例としては、水酸化テトラアルキルアンモニウムまたは水酸化アリールアルキルアンモニウム、塩化鉄(III)またはオクタン酸カリウムのような金属塩、ステアリン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛またはアセチルアセトン酸亜鉛のような亜鉛化合物、オクタン酸スズ(II)、エチルヘキサン酸スズ(II)、ラウリン酸スズ(II)、酸化ジブチルスズ、二塩化ジブチルスズ、二酢酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、マレイン酸ジブチルスズまたは二酢酸ジオクチルスズのようなスズ化合物、アルミニウムトリ(エチルアセトアセテート)、並びにマンガン、コバルトまたはニッケルとトリフルオロ酢酸、硫酸、塩化水素、臭化水素、リン酸または過塩素酸のような鉱酸との化合物が挙げられる。触媒は、アロファネート化反応の前またはウレタン化反応の前に添加することが出来る。触媒は、0.001~5重量%、好ましくは0.005~1重量%の濃度で使用する。触媒は、実際には、蒸留により反応バッチから除去する。しかしながら、好適な触媒毒にて触媒の作用を停止させることも有効である。

【0014】得られる生成物の官能価は、出発成分a)及びb)を適切に選択することにより調整される。アロファネート化反応は、所望のNCO官能価の生成物が得られた時点で停止される。反応の後、生成物に含まれる残留分が0.5重量%未満、好ましくは0.2重量%未満となるよう過剰の未反応出発成分b)を好ましくは薄膜蒸留にて除去する。本発明の生成物は、NCO含有量が5~17重量%、好ましくは6~15重量%であり、蒸留可能なイソシアネートの含有量が0.5重量%未満、好ましくは0.2重量%未満であるアロファネート基を含有するポリイソシアネートである。これらは粘性から樹脂状の生成物である。本発明の生成物は、粘度によっては、不活性溶剤による希釈が有効である。好適な溶剤には、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、クロロベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸エチレングリコール、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸メトキシプロピル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ソルベントナフサ、高級置換芳香族化合物(例えば、ソルベントナフサ、ソルベッ

ソ、シェルゾル、イソパール、ナパール及びジアゾル等の商標で市販されているもの)、並びにこのような溶剤の混合物が含まれる。

【0015】本発明の生成物は、一成分塗料用のバインダーである。一成分塗料用のバインダーは空気中の水分の作用により硬化することが出来る。しかしながら、本発明の生成物は、好ましくは公知のポリヒドロキシル化合物と組み合わせて二成分ポリウレタン塗料の架橋剤として使用する。原則としては、本発明の生成物のイソシアネート基をブロッキング剤にてブロックし、得られるブロックポリイソシアネートを公知のポリヒドロキシル化合物と組み合わせて熱硬化性一成分塗料に使用することも可能である。上述のいずれの塗料も、被膜技術から公知の添加剤を含有することが出来る。このような添加剤の例としては、湿潤剤、流動調整剤、皮張り防止剤、消泡剤、シリカ、アルミニウムシリケート及び高沸点ワックスのような艶消剤、粘度調整物質、顔料、染料、紫外線吸収剤、並びに熱分解または酸化分解に対する安定化剤が挙げられる。本発明の生成物をバインダーまたはバインダー成分として含有する塗料は、木材、プラスチック、革、紙、織物、ガラス、セラミック、プラスチック、メーソンリー、金属またはコンクリートといったどのような支持体でも被覆することが出来る。この塗料は、吹き付け、ペインティング、流れ塗、流し込み、浸漬、またはロール塗等の従来の塗装方法にて塗装が可能である。

【0016】前述のあるいは以下に示す粘度のデータは全て、DIN53019に従って回転粘度測定法により23℃にて測定した粘度である。以下の実施例中、全ての「%」データは重量に基づくものである。

【0017】

【発明の実施の態様】

実施例1

29.5g(0.226モル)の2-エチルヘキサノールを混合容器に入れて窒素でフラッシュし、19g(0.113モル)のHDIを60℃で添加した。95℃の温度で約6時間反応させた後、形成したジウレタンのNCO含有量は0.2%以下にまで下がった。次いで236gのTDI(重量比で80:20の2,4-及び

2,6-ジイソシアナトトルエン)を添加し、続いて43mgのステアリン酸亜鉛を使用する触媒作用によりアロファネート化反応を88℃で開始させた。6時間後、14mgの触媒によりもう一度反応を活性化し、攪拌を続けて36.2%の一定なNCO含有量を得た。続いて高真空(0.1~0.3mbar)、150℃の温度にて薄膜蒸留により過剰のTDIを分離した。

生成物データ

収率: 83g
NCO含有量: 10.8%
粘度: 75,000mPa.s/23℃
遊離TDI含有量: <0.03%

¹³C-NMRスペクトルよりアロファネートのピークが認められた。ウレタン基は検出されなかった。遊離TDI含有量が低いことより、蒸留の際に分解を伴わずにモノマーが単離されたことが判る。

【0018】実施例2

29.5g(0.226モル)の2-エチルヘキサノールを混合容器に入れて窒素でフラッシュし、19g(0.113モル)のHDIを60℃で添加した。95℃の温度で約6時間反応させた後、形成したジウレタンのNCO含有量は0.2%以下にまで下がった。次いで302g(1.36モル)のIPDIを添加し、続いて0.35gのステアリン酸亜鉛を使用する触媒作用によりアロファネート化反応を88℃で開始させた。6時間後、29.83%の一定なNCO含有量を得た。続いて高真空(0.1~0.3mbar)、150℃の温度にて薄膜蒸留により過剰のIPDIを分離した。

生成物データ

収率: 90g
NCO含有量: 9.2%
粘度: 85,000mPa.s/23℃
遊離TDI含有量: <0.15%

【0019】以上、本発明を明確にするために詳細に記述してきたが、このような詳細は単に発明を明らかにするためのものにすぎず、当業者であれば、特許請求の範囲で制限される範囲を除いて、本発明の思想及び範囲からはずれることのない様々な例も実施可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成8年2月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】

アロファネート基を含有する

ポリイソシアネート

フロントページの続き

(72)発明者 ルツツ・シュマルステイーク
ドイツ連邦共和国デー50676 ケルン、
シュヌールガッセ 45

(72)発明者 ヨーゼフ・ペダイン
ドイツ連邦共和国デー51061 ケルン、
ハーフェルカムプ 6